

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

JAPANESE PATENT APPLICATION LAID-OPEN (JP-A) No. 4-99762

LAID-OPEN DATE: March 31, 1992

FILING DATE: December 6, 1990

SUMMARY:

A new compound represented by Formula I is disclosed, wherein A, A' are determined by Formula II (wherein n, m, p, q, r is 0 or 1,  $n + m + p$  is at least 1;  $R^1$ ,  $R^2$  are each one of alkyl groups having 1 to 10 carbon atoms, alkenyl groups having 1 to 10 carbon atoms, and aralkyl groups having 15 carbon atoms); z is  $0 < z < 50$ ; and x is an aliphatic group, alicyclic group, or aromatic group, such that z is one of alkyl groups having 1 to 30 carbon atoms, alkenyl groups having 1 to 30 carbon atoms, and aralkyl groups having up to 40 carbon atoms when  $z = 1$ , and x is one of alkyl groups having 1 to  $20z$  carbon atoms, alkenyl groups having 1 to  $20z$  carbon atoms, and aralkyl groups having up to  $20z$  carbon atoms when  $1 < z \leq 4$ ).

An example of the new compound is bis-(4-hydroxy-3,5-di-t-butyl-benzol- dithiocarboxylic acid-(dithioperoxo)]-1,2-ethanediester.

This compound can be used as a crosslinking agent which prevents

the occurrence of carcinogenic nitramines by reducing reversion.

The compound of Formula I can be obtained by reacting a mixed salt of dithiocarboxylic acid of Formula III and a two- or multi-valent alkyl compound represented by Formula IV, at a temperature of -10 to 60° C and a pH of 6 to 9.

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 4 - 9 9 7 6 2

(43) 【公開日】 平成 4 年 ( 1 9 9 2 ) 3 月 3 1 日

(54) 【発明の名称】 芳香族ジチオカルボン酸のスルファイド誘導体、その製法及びこれより成る天然-及び合成ゴム用の架橋剤

(51) 【国際特許分類第 5 版】

C07C327/36

C08K 5/36 KDN

C08L 21/00 LBB

【審査請求】 未請求

【全頁数】 1 6

(21) 【出願番号】 特願平 2 - 4 0 0 5 7 1

(22) 【出願日】 平成 2 年 ( 1 9 9 0 ) 1 2 月 6 日

(31) 【優先権主張番号】 8 9 3 9 4 1 0 0 2

(32) 【優先日】 平成 1 年 ( 1 9 8 9 ) 1 2 月 1 2 日

(33) 【優先権主張国】 ( D E )

(71) 【出願人】

【識別番号】 1 9 7 3 9 5

【氏名】 ヒュールス AG

(72) 【発明者】

【氏名】 ゲルハルト ヘルペル

(72) 【発明者】

【氏名】 カール-ハインツ ノルドジーク

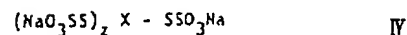
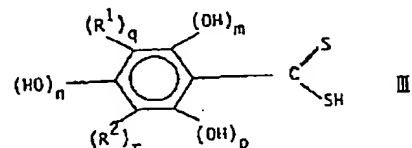
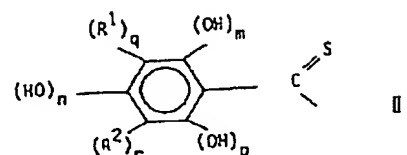
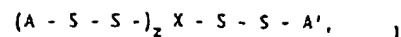
(57) 【要約】 I の

【新規物質】 式 I 〔A, A' は式 I (n, m, p, q, r は 0, 1 で, n + m + p は少なくとも 1 ; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> は C 1 ~ 1 0 アルキル, C 1 ~ 1 0 アルケニル, C<sup>1</sup> ~ までのアラルキル) ; z は 0 < z < 5 0 ; x は脂肪族基, 脂環式基, 芳香族基で, z = 1 の場合 C 1 ~ 3 0 アルキル, C 1 ~ 3 0 アルケニル, C<sup>1</sup> ~ までのアラルキル, 1 < z ≤ 4 の場合 C 1 ~ 2 0 z アルキル, C 1 ~ 2 0 z アルケニル, C<sup>1</sup> ~ までのアラルキル〕の化合物。

【例示】 ビス-〔4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチル-ベンゾール-ジチオカルボン酸-(ジチオペルオキン)-1, 2-エタンジエステル。

【用途】 加硫戻りを減少し, 発癌性ニトロソアミンの危険を回避するジェンゴム用の架橋剤。

【製法】 式 I のジチオカルボン酸と式 I' の 2 価または多価のアルキル化合物の混雑塩を, -1 0 ~ 6 0 °C の温度及び 6 ~ 9 の x 値で反応させ, 式 I の化合物を得る。



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-99762

⑪ Int. Cl.<sup>8</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成4年(1992)3月31日  
 C 07 C 327/36 7188-4H  
 C 08 K 5/36 KDN 7167-4J  
 C 08 L 21/00 LBB 6917-4J  
 審査請求 未請求 請求項の数 5 (全16頁)

⑭ 発明の名称 芳香族ジチオカルボン酸のスルファイド誘導体、その製法及びこれより成る天然-及び合成ゴム用の架橋剤

⑮ 特 願 平2-400571

⑯ 出 願 平2(1990)12月6日

優先権主張 ⑰ 1989年12月12日 ⑱ ドイツ(DE) ⑲ P3941002.1

⑳ 発 明 者 ゲルハルト ヘルベル ドイツ連邦共和国 ノットウルン レルヒエンハイン 84

㉑ 発 明 者 カール-ハインツ ノ ドイツ連邦共和国 マール ノイマルクシュトラーセ 4  
ルドジーク㉒ 出 願 人 ヒュールス アクチエ ドイツ連邦共和国 マール1 パウルー-バウマン-シュト  
ンゲゼルシャフト ラーセ 1

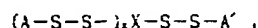
㉓ 代 理 人 弁理士 矢野 敏雄 外2名

## ㉔ 【要約】

【目的】新規ポリスルファイド誘導体、その製法及び加硫度り安定なゴム加硫物の架橋のためのその使用。

【構成】本発明による一般式：

【化1】



で表わされる新規芳香族ジチオカルボン酸のスルファイド誘導体。

【効果】この化合物をベースとする架橋剤系を使用することにより加硫度りの少ない架橋が達成された。従って、本発明による物質は天然ゴム及び合成ゴムの架橋のために使用される。

特開平 4-99762 (2)

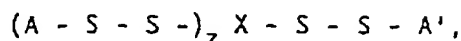
【書類名】 明細書

【発明の名称】 芳香族ジチオカルボン酸のスルファイド誘導体、その製法及びこれより成る天然ー及び合成ゴム用の架橋剤

【特許請求の範囲】

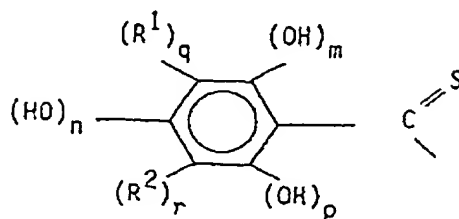
【請求項 1】 一般式：

【化 1】



〔式中 A 及び A' は同一又は異なるもので、一般式：

【化 2】



のアミン不含チオカルボニル基を表わし、ここで、 $n$ 、 $m$ 、 $p$ 及び $r$ は0又は1であり、 $n + m + p$ の合計は少なくとも1であるべきであり、

$R^1$  及び  $R^2$  は同一又は異なるもので、次の基：

- C—原子数1～10のアルキル基、
- C—原子数1～10のアルケニル基、
- C—原子数15までのアラルキル基を表わし、

$z$ は $0 < z < 50$ の整数であり、

$X$ は2価 ( $z = 1$ ) 又は多価 ( $z > 1$ ) の直鎖又は分枝鎖の脂肪族基、脂環式基又は芳香脂肪族基を表わし、この際、これには重合度50まで及び最低2価のポリマーも包含され、

$z = 1$  の場合には、 $X$ は次のもの：

- C—原子数1～30のアルキル基、
- C—原子数1～30のアルケニル基、

## 特開平 4-99762 (3)

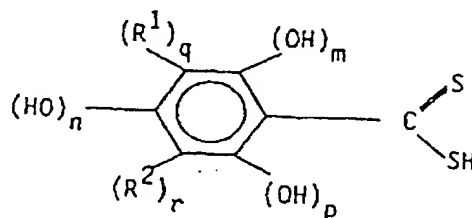
—C—原子数40までのアラルキル基を表わし、  
 $1 < z \leq 4$  の場合には、Xは次のもの：  
 —C—原子数1～20zのアルキル基、  
 —C—原子数1～20zのアルケニル基、  
 —C—原子数20zまでのアラルキル基を表わす〕の芳香族ジチオカルボン酸  
 のスルファイド誘導体。

【請求項2】 式中のAもしくはA' は4-ヒドロキシ-3, 5-ジアルキル-ベンゾールチオカルボニル基もしくは相応するフェノールである、請求項1に記載の化合物。

【請求項3】 式中のXはエチレン基である、請求項1に記載の化合物。

【請求項4】 請求項1の化合物を製造するため、式：

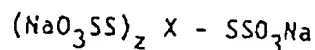
【化3】



〔式中n, m, p, q及びrは0又は1であり、 $n + m + q$ は最低1であるべきであり、 $R^1$  及び $R^2$  は同一又は異なるもので、次のものを表わす：

- C—原子数1～10のアルキル基、
- C—原子数1～10のアルケニル基、
- C—原子数15までのアラルキル基〕のジチオカルボン酸と式：

【化4】



〔式中zは0～50の整数を表わし、Xは2価 ( $z = 1$ ) 又は多価 ( $z > 1$ ) の直鎖又は分枝鎖の脂肪族基、脂環式基又は芳香族基を表わし、この際、重合度5

## 特開平 4-99762 (4)

0まで及び少なくとも2価のポリマーもこれに包含され、

$z = 1$  の場合にはXは次のもの：

- C-原子数1～30のアルキル基、
- C-原子数1～30のアルケニル基、
- C-原子数40までのアラルキル基を表わし、

$1 < z \leq 4$  の場合にXは次のもの：

- C-原子数1～20zのアルキル基、
- C-原子数1～20zのアルケニル基、
- C-原子数1～20zのアラルキル基を表わす]

の混雑塩とを、 $-10 \sim +60^\circ\text{C}$ の温度及び6～9のpH一値で反応させることを特徴とする、請求項1に記載の化合物の製法。

【請求項5】 請求項1から3までのいずれか1項に記載の化合物を含有する、天然一及び合成ゴム用の架橋剤。

【発明の詳細な説明】

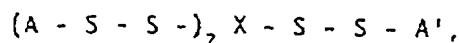
【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、新規の芳香族ジチオカルボン酸のスルファイド誘導体、その製法及びゴムの加硫戻り安定性を改良するためのニトロソアミン不含架橋剤としてのその使用に関する。本発明によるポリスルファイド誘導体は次の一般式を有する：

【0002】

【化5】



【0003】

硫黄又は硫黄供与体 (Schwefelspender) 及び促進剤系を用いるゴムの架橋により、一般に、その当初相内のポリマー連鎖がポリスルファイド性硫黄架橋により連結されている加硫物が提供される。ポリスルファイド性架橋加硫物は、多くの特性において最適の結果をもたらす (A. V. Chapman、M. Porter の「Sulfur Vulkanisation Chemistry」、Natural Rubber Science and Technology



## 特開平 4-99762 (5)

、A. D. Roberts、ed、Oxford Press 1988 参照)。これは、その機械特性と並んで殊に引裂き抵抗及び摩耗抵抗に関する。しかしながら、このような硫黄含有系の加硫戻りには欠点がある。加硫戻りには、一方では加硫工程の間の加硫特性の低下及び他方では動的負荷の際の嫌気性老化が包含される。この機構の表明は、熱的負荷のもとで、ポリスルファイド橋がモノスルファイド配置になるまで分解することである。この際に放出される硫黄は、一方でポリマーセグメントに貯留し、これによりそのガラス温度 $T_g$ が高まり、他方で、加硫物上への酸素の作用に触媒作用をする。この双方の作用は網状物の損障をもたらす。反応時間及び反応温度に関係して既に加硫工程で使用する硫黄の前記の後続反応(Folgereaktion)は、エラストマーの能力限界に著るしく影響し、従って仕上げ工程の最適具体化に関して制限を必要とする(これに関しては同様に A. V. Chapman、M. Porterの前記文献参照)。

## 【0004】

硫黄のこの後続反応を少なくする試みは、いわゆるEV-系の使用であり：これは、最少量の硫黄の使用と同時の高められた量の加硫促進剤より成る系である。しかしながら、迅速な加硫の結果として、この加工安全性は不利に変えられる。更に、なおより大きな影響幅(Tragweite)で、摩耗抵抗、引裂抵抗及びコード付着性の予め計算された影響が、まさに、タイヤ工学に関して現われる(P. M. Lewisの“Vulkanisate structure and its effects on Properties” in NR-Technologie, Quaterly Volume 17, Part 4, 57頁以降1986参照)。

## 【0005】

熱的に安定な加硫物との関連で、熱エネルギーの導入時に安定な網状架橋素子を放出し、脱離基(A)として慣用の促進剤系例えばジチオカルバモイル構造を有するポリスルファイド誘導体が提案されている(西ドイツ特許出願公告第2265382参照)。しかしながら、このジチオカルバメート系の著るしい欠点は、加硫工程の経過でニトロソアミンが形成され、これは、この条件下で不安定なジチオカルバメートの分解生成物(アミン)のニトロソ化により生じる。ニトロソアミンは、現在の知識によれば、大抵は発癌性代謝生成物を形成するので、健

## 特開平 4-99762 (6)

康有害物とみなすべきである ( Umschau 1 9 8 5 ( 1 ) 、 2 4 参照 ) 。 アミン不含のポリスルファイド誘導体は、架橋剤として同様に公知であるが、まったく不十分な能力水準を示す。

## 【 0 0 0 6 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

本発明の課題は、加硫戻りを減少し、殊にエラストマーの老化の際の能力低下を抑制し、同時に発癌性ニトロソアミンの危険を回避するジエンゴム用の架橋系を得ることである。

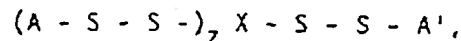
## 【 0 0 0 7 】

## 【 課題を解決するための手段 】

ところで、それを用いてこの課題を達成することのできるような架橋系を発見した。本発明の思想は、オリゴマー性 S - 橋の代りに、網状物形成のために安定な炭素含有橋 ( X ) をアミン不含のフェノール性チオカルボニル脱離基と、次の一般式：

## 【 0 0 0 8 】

## 【 化 6 】



## 【 0 0 0 9 】

に応じて組み合わせることにある。

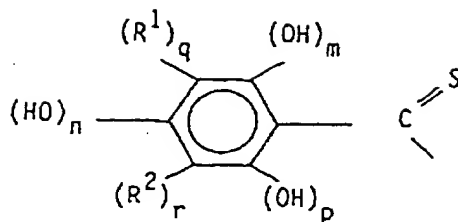
## 【 0 0 1 0 】

ここで A 及び A' は異なる又は同一のもので、一般式：

特開平 4-99762 (7)

【0011】

【化7】



【0012】

〔式中  $n$ ,  $m$ ,  $p$ ,  $q$  及び  $r$  は 0 又は 1 であり、但し、 $n + m + p$  は最低 1 の値を有すべきである〕のアミン不含の芳香族チオカルボニル基である。

【0013】

$R^1$  及び  $R^2$  は同一又は異なるもので、次の基である：

- C-原子数 1 ～ 10 のアルキル基
- C-原子数 1 ～ 10 のアルケニル基
- C-原子数 15 までのアラルキル基。

【0014】

フェノール性基は、有利にそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又は亜鉛塩の形で存在することもでき、 $z$  は  $0 < z < 50$  の整数であり、 $X$  は 2 価 ( $z = 1$ ) 又は多価 ( $z > 1$ ) の直鎖状又は分枝鎖状の脂肪族、脂環式又は芳香脂肪族を表わし、この際、重合度 50 まで及び最低 2 の価数のポリマーもこれに包含される。

【0015】

$z = 1$  である場合には  $X$  は次のものを表わす：

- C-原子数 1 ～ 30 のアルキル基
- C-原子数 1 ～ 30 のアルケニル基
- C-原子数 40 までのアラルキル基。

【0016】

$1 < z < 4$  である場合には  $X$  は次のものを表わす：

## 特開平4-99762 (8)

- C-原子数1～20zのアルキル基
- C-原子数1～20zのアルケニル基
- C-原子数20zまでのアルキル基。

## 【0017】

有利な脱離基A、A'は、4-ヒドロキシ-3,5-ジアルキルベンゾール-チオカルボニル基であり、ここで、場合によってはフェノール基の代りにフェノレート基も有利である。特に4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルベンゾール-チオカルボニル-脱離基もしくは相応するフェノラートが有利である。

## 【0018】

架橋基Xを得るために、可能な多くの化合物は、更に、出発化合物の入手性に依り、ジクロリド及びジチオールに制限される。有利な架橋基Xは2価の直鎖状アルキレン基であり、この際、特にエチレン基を使用するのが有利である。

## 【0019】

本発明による架橋法のために、ゴムとして天然-及び合成-ゴムが使用される。有利な合成ゴムは、例えばスチロール-ブタジエン-コポリマー、ポリブタジエン、ポリイソブレン、インテグラルゴム（例えば西ドイツ特許出願公開第3710002号、同第3724871号、同第3804547号明細書に記載）又はこれらの混合物、又はニトリル-、クロロブレンブチル-EPDM-ゴム等である。

## 【0020】

他の慣用のゴム添加物例えば填料、可塑剤、接着剤、促進剤、活性剤、ステリン酸、ワックス、老化防止剤及びオゾン保護剤、発泡剤、染料並びに顔料に関して制限はない。前記ゴム添加剤を有する加硫系の製造は、慣用の当業者に公知の方法で行なう。

## 【0021】

加硫は、100～250℃有利に120～240℃の温度で実施される。加硫は、同様に、当業者に公知の方法で行なわれる。

## 【0022】

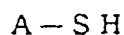
本発明によるポリスルファイド誘導体は、使用すべき処方で、長い加硫時間及

特開平 4-99762(9)

び加硫温度の後の加硫戻りに関して利点を有する。同時にこれは、エラストマー老化において、著しく僅かな能力低下を示し、発癌性ニトロソアミンの発生の危険がない。これらは、架橋試薬（ビスーチオールカン橋）からの二重作用と酸化防止剤（立体的障害されたフェノール）と一緒に、この際、後者は、付加的に、網状物中での固定の利点を有する。

【0023】

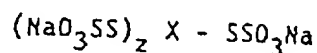
本発明のもう1つの課題は、式：



〔式中 Aは前記のものを表わす〕のジチオカルボン酸と式：

【0024】

【化8】



【0025】

〔式中 X及びzは前記のものを表わす〕の2価又は多価のアルキル化合物の混雑塩（Buntesalz）との反応による前記のポリスルファイド誘導体の製法であり、これは、水と混じりうる有機溶剤中の溶液としてのジチオカルボン酸2モルを、水性又は水と混じりうる有機溶液としての混雑塩1モルに、 $-10 \sim +60^{\circ}C$ 特に $20 \sim 40^{\circ}C$ の温度で滴加し、反応溶液又は全てのエダクト（Edukt）のpH値を6～9有利に7～8で一定に保持することよりなる。

【0026】

有利な有機溶剤は、テトラヒドロフラン（THF）である。

【0027】

#### 製造例

##### 1. 1, 2-ジクロロエタンの混雑塩

1, 2-ジクロロエタン（97%）40.16gをチオ硫酸ナトリウム・5水和物198.40gと共に水800ml及びエタノール650mlからの混合物中で還流下に15時間煮沸する。生じたビスー混雑塩は、更に後処理することなく次の工程に使用されうる。

特開平 4-99762 (10)

## 【0028】

2. DBCS: 4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチル-ベンゾールジチオカルボン酸もしくはDBCS-K: 相応するカリウム塩

窒素掃気され、還流冷却器、分液ロート及び攪拌機を有する6 l-三頸フラスコ中、窒素気下で、ジ-tert-ブチルフェノール1031.7 gをTHF 2.5 l中に溶かす。KOH-粉末561.0 gの導入(発熱反応)の後に、全フラスコ内容物を10℃まで冷却する。この温度で、5時間にわたって、二硫化炭素380.5 gを滴加し、引続きこの温度で15時間反応させる。生じた固体を吸引濾過し、冷アセトンで後洗浄し、真空乾燥器中、室温で乾燥させる。GBCS-Kの粗製物1525 gが存在した(収率85%)。

## 【0029】

3. DBEB: 1, 2-ビス-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチル-ベンゾールチオカルボニル-ジチオ-エタン)

(IUPACによる修正名称: ビス-[4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチル-ベンゾール-ジチオカルボン酸-(ジチオベルオキソ)]-1, 2-エタンジエステル)

10%水溶液としてのDBCS-K(2から)294.1 gにTHF 1200 mlを加え、酢酸でpH7に調節する。この装入物に、一方で1からの混雑塩溶液1516.8 g(混雑塩0.4モルに相当)及びこれに並行して37%ホルムアルデヒド溶液67.3 gを3時間かけて滴加する。引続き、pHを8に調節し、室温で15時間、40℃で5時間後反応させる。粗生成物171 gが単離できるから、これを石油エーテルから再結晶させる。

## 【0030】

元素分析:	C	H	O	S
計算値	58.67	7.08	4.88	29.36
実測値	58.37	7.15		27

特開平 4-99762 (11)

【0031】

【表1】

特性 I R - 帯 ( $\text{cm}^{-1}$ ) :

3 6 0 0、 2 9 6 0、 1 5 8 0、 1 2 1 5

13C-NMR-スペクトル (CDCl<sub>3</sub>) :

ピーク : 3 0 . 0 1 5、 3 4 . 2 7 7、 3 6 . 6 1 1

7 6 . 5 7 0、 7 6 . 9 2 2、 1 2 6 . 2 9 5、 1 3 5 . 5 6 4

1 3 6 . 0 3 6、 1 5 9 . 0 8 6、 2 2 5 . 3 1 6 p p m.

【0032】

加硫例実験の部

次に記載の走行面—加硫物の全ては、次のようにして製造した：

ウエルナー・アンド・フライテレル社 (Firma Werner und Pfleiderer) の GK 2 型の内部ミキサーを用いて、50 UpM のローター回転数及び 40℃ ジャケット温度で次の基本混合物を調製する：

ゴム	100
ZnO	3 phr
芳香性可塑剤油	10 phr
カーボンブラック N-339	50 phr
架橋剤	表参照

100もしくは300%伸びの際の引張り強度（モジュールとも称される）は、DIN 53504により測定した。

【0033】

構造強度は、ポール (Pohle: S. Bostroem, Kautschuk-Handbuch、第5巻、123頁参照) により測定した。

【0034】

残留伸び（引張り変形残留）は DIN 53518により測定した。

【0035】

硬度（ショア A）は DIN 53505により測定した。

特開平 4-99762 (12)

## 【0036】

反跳弾性 (Elast. )はD I N 5 3 5 1 2により測定した。

## 【0037】

摩耗性はD I N 5 3 5 1 6により測定した。

## 【0038】

圧縮歪み (Compressionset) はD I N 5 3 5 1 7により測定した。

## 【0039】

発熱性 (heat built-up) の試験はD I N 5 3 5 3 3、Teil 3に依り、グッドリッチーフレキシメータ (Goodrich-flexometers) を用いて、方法1としての実験部に記載の方法により行なう。更に、実験部に方法5として記載の次の困難な条件を選択した：

荷重：500N、当初温度：50℃、時間：25分。

## 【0040】

その都度の荷重における球消耗 (Kugel-zermuerbung) は、S. バストレーム (Bastroem) のカウチュークハンドブック (Kautschuk-Handbuch) 第5巻 Berliner Union, Stuttgart、149、150頁により測定した。

## 【0041】

加硫度測定はD I N 5 3 5 2 9に依り行なった。

## 【0042】

## 【実施例】

例 1

高められた反応温度における、予め練和されたNR (ムーニイ70：RRS No. 3) のDBEB (7.0 phr) による加硫 (第1部)



特開平 4-99762 (13)

【0043】

【表2】

	例					
	150 °C			180 °C		
加硫温度	30	5	10	15	20	30
加硫時間 (分)						
バルカメータ 150 °C						
t <sub>10</sub> (分)	5.7					
t <sub>90</sub> (分)	12.1					
デルタ t (分)	6.4					
引張り強度 (MPa)	21.6	20.8	19.1	18.9	18.0	17.2
破断時の伸び (%)	581	528	498	476	468	445
モジュール 100 % (MPa)	1.4	1.5	1.6	1.6	1.6	1.5
300 % (MPa)	8.3	8.8	9.1	9.2	9.3	9.1
構造強度 (N/mm)	81	84	78	72	72	69
残留伸び (%)	10	10	10	11	10	11
硬 度 22 °C (Sh.A)	62	62	61	62	62	61
75 °C (Sh.A)	58	54	54	53	54	53
弾 性 22 °C (%)	47	46	47	47	47	46
75 °C (%)	58	57	56	56	56	56
DIN- 摩耗性 (mm <sup>3</sup> )	133	125	123	131	135	134
比 重 (g/mm <sup>3</sup> )	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10

【0044】

比較例 1

高められた反応温度における加硫系硫黄/CBS (2.5/0.6 phr) を用いる、予め練和されたNR (ムーニイ70; RRS No. 3) の加硫

特開平4-99762 (14)

【0045】

【表3】

加硫温度	例					
	150 °C			180 °C		
加硫時間 (分)	30	5	10	15	20	30
バルカメータ 150 °C						
t <sub>10</sub> (分)	7.6					
t <sub>90</sub> (分)	12.5					
デルタ t (分)	4.9					
引張り強度 (MPa)	23.3	18.8	17.5	14.5	13.8	11.9
破断時の伸び (%)	558	498	424	510	526	483
モジュール 100 % (MPa)	2.0	1.6	1.3	1.3	1.1	1.1
300 % (MPa)	10.1	8.5	6.6	5.7	5.4	5.3
構造強度 (N/mm)	74	64	26	19	18	16
残留伸び (%)	16	15	13	9	11	10
硬 度 22 °C (Sh.A)	61	58	55	54	53	52
75 °C (Sh.A)	57	52	46	45	44	43
弾 性 22 °C (%)	48	50	47	45	46	44
75 °C (%)	60	60	54	51	50	49
DIN- 摩耗性 (mm <sup>3</sup> )	129	121	148	189	224	247
比 重 (g/cm <sup>3</sup> )	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10

【0046】

## 例 2

DBEBを用いるSBR1500の加硫

特開平 4-99762 (15)

【0047】

【表4】

加硫系		DBEB 7phr 7日老化後の次の条件での加硫					
特 性		150℃	40分	100℃	110℃	120℃	130℃
引張り強度	(MPa)	20.9		16.2	15.9	13.2	5.8
破断時の伸び	(%)	478		278	247	181	58
モジュール	100% (MPa)	2.2		3.6	4.1	5.1	-
	300% (MPa)	10.6		-	-	-	-
構造強度	(N/mm)	28		26	16	9	-
残留伸び	(%)	9		4	3	2	1
硬 度	22℃ (Sh.A)	64		68	71	73	76
	75℃ (Sh.A)	60		63	68	69	73
弾 性	22℃ (%)	45		52	50	53	54
	75℃ (%)	60		62	63	62	66
DIN-摩耗性	(mm <sup>3</sup> )	95		120	129	138	158
比 重	(g/cm <sup>3</sup> )	1.12		1.12	1.12	1.12	1.12
圧縮歪	24h/70℃ (%)	17		13	12	13	12

【0048】

比較例2

硫黄/CBSを用いるSBR1500の加硫

特開平 4-99762 (16)

【0049】

【表5】

加硫系		硫 黄 / CBS = 2.2 / 1.2 phr 7 日老化後の次の条件での加硫					
特 性		150 °C 40 分	100 °C	110 °C	120 °C	130 °C	
引張り強度	(MPa)	22.0	18.3	9.5	6.2	3.6	
破断時の伸び	(%)	427	309	124	35	-	
モジュール 100 %	(MPa)	2.4	3.5	7.1	-	-	
300 %	(MPa)	13.1	17.7	-	-	-	
構造強度	(N/mm <sup>2</sup> )	31	26	6.8	-	-	
残留伸び	(%)	8	5	2	1	1	
硬 度 22 °C	(Sh.A)	66	73	78	82	87	
75 °C	(Sh.A)	60	69	75	78	85	
弾 性 22 °C	(%)	44	60	57	41	38	
75 °C	(%)	68	65	63	56	53	
DIN-摩耗性	(mm <sup>3</sup> )	108	118	159	167	220	
比 重	(g/mm <sup>3</sup> )	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	
圧縮歪 24 h/70	(°C.%)	14	11	12	13	13	